

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-297130

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl. C08G 18/10
C08G 18/66

(21)Application number : 11-107986 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 15.04.1999 (72)Inventor : NOMURA TAKASHI
KOYAMA GOJI
KONO YUTAKA

(54) POLYISOCYANATE PREPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an NCO group-terminated prepolymer, which is constituted of a polyoxyalkylene polyol, a polyhydric alcohol having a branched alkyl group and/or a cyclohexane ring, and bis(isocyanate methyl)cyclohexane and has specific amounts of an NCO group and a urethane group incorporated therein whereby the prepolymer has excellent weatherability, strength, flexibility and the like.

SOLUTION: The prepolymer having terminal NCO groups is made of an organic polyisocyanate constituted of a polyoxyalkylene polyol having a molecular weight of 90 to 250 and the number of hydroxyl groups of 2 to 3, a polyhydric alcohol having a branched alkyl group and/or a cyclohexane ring, and bis(isocyanate methyl)cyclohexane, wherein the content of the NCO group is 8 wt.% or over and the content of the urethane group is 8 wt.% or over provided that the total amount of both groups ranges from 16 to 30 wt.%, and the concentration of a residual organic polyisocyanate monomer is 1 wt.% or below. The prepolymer is excellent in curability and low in viscosity, and is of the one-component moisture-curable type.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-297130

(P2000-297130A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト* (参考)

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

4 J 0 3 4

18/66

18/66

D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-107986

(22) 出願日

平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番2号

(72) 発明者 野村 岳志

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 小山 剛司

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 河野 豊

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイソシアネートプレポリマー

(57) 【要約】

【課題】 耐候性に優れ、また高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに硬化性の良好で安全性の高いポリイソシアネートプレポリマー、特に一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーを提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレンポリオールと特定の多価アルコール及びビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンからなり、末端イソシアネート基のNCO基含量及びウレタン基含量等が特定の範囲であるポリイソシアネートプレポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオキシアルキレンポリオール(A)、多価アルコール(B)及び有機ポリイソシアネート(C)からなる末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートプレポリマーであって、(1)該ポリイソシアネートプレポリマーのNCO基含量が8重量%以上、ウレタン基含量が8重量%以上、NCO基含量及びウレタン基含量の総和が16~30重量%であり、(2)多価アルコール(B)が分子量90~250、水酸基数2~3で、分岐アルキル基及び/又はシクロヘキサン環を有するアルコールであり、(3)有機ポリイソシアネートモノマー(C)がビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンであり、(4)ポリイソシアネートプレポリマー中に残存する有機ポリイソシアネートモノマー(C)濃度が1重量%以下であることを特徴とするポリイソシアネートプレポリマー。

【請求項2】多価アルコール(B)がネオペンチルグリコール及び/又はシクロヘキサジメタノールである請求項1に記載のポリイソシアネートプレポリマー。

【請求項3】有機ポリイソシアネートモノマー(C)が実質的にハロゲンを含むしないビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンである請求項1に記載のポリイソシアネートプレポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性に優れ、また高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに硬化性の良好な各種シーリング材、防水材、コーティング材、塗料、接着剤、舗装材などの用途として有用な低粘度で安全性の高いポリイソシアネートプレポリマーに関し、特に一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より各種シーリング材、防水材、コーティング材、塗料、接着剤、舗装材などにあっては、ポリウレタンが耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、機械物性などが優れていることから多く用いられている。このポリウレタンは通常主剤と硬化剤との混合により反応硬化させる、いわゆる二液型のポリウレタン組成物として多く用いられているが、二液混合に伴う取扱い上の煩わしさを有する。そのため近年では二液混合に伴う取扱い上の煩わしさを解消した一液型の湿気硬化タイプ、例えば特開昭57-94056号等に記載されているように、末端NCO基であるポリイソシアネートプレポリマーを大気中の水分により硬化させるものが多くなっている。しかしながら一般的に用いられている一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーは、硬化性が悪く、湿気硬化後も硬化物表面が長期にわたってベトつき、ホコリを吸着し表面が汚染すると同時に十分な機械物性が得られおらず、耐候性も不十分である。耐候

性を向上させるためには脂肪族ポリイソシアネートや脂環族ポリイソシアネートを用いることが必須であると見られるが、芳香族ポリイソシアネートが一般的に用いられている。

【0003】そのため表面の汚染性、機械物性及び耐候性などを改良した一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーについて種々の研究開発が行われている。例えば特開平1-268769号では、分子量500~6000の長鎖及び官能基数2~8、分子量62~400の短鎖ポリオールを用いており、特開平3-247617号では長鎖ポリオール及び分子量62~300の直鎖状脂肪族グリコールを用いているが、未だ十分な表面の非汚染性及び機械物性を有するに至っておらず、耐候性については芳香族ポリイソシアネートを用いていることから全く不十分である。特開平5-17553号では特定の水酸基数1のアルコールを成分として反応させており、特開平3-140364号ではジオールを反応させており、特開平7-278247号ではアクリル系を導入しているが、脂肪族ポリイソシアネートや脂環族ポリイソシアネートを必ずしも用いるものではなく、耐候性については十分に考慮されていない。

【0004】またアロファネート結合を導入する特開平10-168155号では、脂肪族ジイソシアネートや脂環族ジイソシアネートを使用しているが、アロファネート結合を促進するため反応中に各種触媒を用いられていることから、反応液の貯蔵安定性について十分な検討がなされていない。また使用ポリオールの分子量が高いため(6000~30000)硬化性、特に硬化速度が非常に遅く、機械物性の改良についても不十分である。同様にアロファネート結合を導入する特開平7-304724号では、脂肪族ジイソシアネートや脂環族ジイソシアネートを使用しているものの、ウレタン基を含有する有機化合物と有機ポリイソシアネートとを反応するに当たってスズ触媒を用いているので、反応生成物の貯蔵安定性が非常に不安定となる。更にアクリル系を導入する特開平6-172483号、特開平6-172484号及び特開平10-102406号では、硬化速度が非常に遅いため作業効率が著しく低下し、得られた硬化物は十分な柔軟性・伸長性が得られていない。分子量62~499の分岐低分子ポリオールを用いる特開昭62-252416号でも、十分な表面の非汚染性及び機械物性が得られておらず、また脂肪族ポリイソシアネートや脂環族ポリイソシアネートを必ずしも用いるものではなく、耐候性については十分には考慮されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上の如く一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーについて種々の研究開発が行われているが、耐候性に優れ、また高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに硬化性の良好なポリイソシアネートプレポリマーは未だ得ら

れていないのが現状である。本発明の目的は、耐候性に優れ、また高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに硬化性の良好な各種シーリング材、防水材、コーティング材、塗料、接着剤、舗装材などの用途として有用な低粘度で安全性の高いポリイソシアネートプレポリマー、特に一液型湿気硬化性ポリイソシアネートプレポリマーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の如き課題を有するポリイソシアネートプレポリマーについて鋭意検討を重ねた結果、NCO基含量、ウレタン基含量及びその総和を特定範囲内とし、かつ樹脂組成物中に特定のアルコールを配合し、さらに特定の有機ポリイソシアネートを用いることにより、耐候性に優れ、高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに硬化性の良好なポリイソシアネートプレポリマーが得られることを見出し本発明に至った。

【0007】即ち本発明は、ポリオキシアルキレンポリオール(A)、多価アルコール(B)及び有機ポリイソシアネート(C)からなる末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートプレポリマーであって、(1)該ポリイソシアネートプレポリマーのNCO基含量が8重量%以上、ウレタン基含量が8重量%以上、NCO基含量及びウレタン基含量の総和が16~30重量%であり、(2)多価アルコール(B)が分子量90~250、水酸基数2~3で、分岐アルキル基及び/又はシクロヘキサン環を有するアルコールであり、(3)有機ポリイソシアネートモノマー(C)がビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンであり、(4)ポリイソシアネートプレポリマー中に残存する有機ポリイソシアネートモノマー(C)濃度が1重量%以下であることを特徴とするポリイソシアネートプレポリマーである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のポリオキシアルキレンポリオール(A)成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、グルコース、ソルビトール、シュクロースなどの多官能脂肪族グリコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドを付加して得られるもの、テトラヒドロフランを開環重合させて得られるポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオール

(A)成分の分子量は、得られるポリイソシアネートプレポリマーの機械物性、硬化性などの各種性能を考慮して適宜決定されるが、通常は200~6000、好ましくは300~3000である。また分子量の異なるポリオキシアルキレンポリオールの2種類以上を混合して使用しても良く、さらには官能基数の異なるポリオキシアルキレンポリオールを混合して使用しても良い。

【0009】本発明における多価アルコール(B)は、分子量が90~250、水酸基数が2~3であり、分岐アルキル基及び/又はシクロヘキサン環を有するものである。例えば2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール-Aなどが挙げられる。多価アルコール(B)は、分子量の異なるアルコールの2種類以上を使用しても良く、さらには官能基数の異なるアルコールを使用しても良い。直鎖状脂肪族グリコールを用いた場合、ポリイソシアネートプレポリマーの硬化性は悪化し、硬化後の機械物性特に引張強度及び弾性率は極端に低下し、耐候性特に機械物性の保持率が極端に悪化するという欠点を生じる。また多価アルコール(B)の分子量が250を上回ると、得られるポリイソシアネートプレポリマーの硬化後の機械物性、特に引張強度及び弾性率が極端に低下するという欠点を生じる。

【0010】本発明では有機ポリイソシアネートモノマー(C)として、無黄変型ポリイソシアネート化合物であるビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンを使用する。ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンとしては、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン及び1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンが好適に用いられる。このビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンは実質的にハロゲン含有しないものが好ましい。本発明において実質的にハロゲン含有しないということは、無機性及び有機性にかかわらずハロゲン元素の含有量が20ppm以下であることである。このような有機ポリイソシアネートモノマーはどのような方法によって製造されたものであっても良い。しかしながら従来工業的に製造されているイソシアネートモノマーは、ホスゲンを使用して製造されているため多量のハロゲン含有しており、ハロゲンが実質的に含有しないものとするとは多大な困難を伴う。従って本発明にて用いるハロゲン原子を含まない有機ポリイソシアネートモノマー(C)は、例えば該当するウレタン化合物を熱的に分解することにより得られたものが好ましい(例えば特開昭50-30832号、特開昭60-231640号)。このウレタン化合物の製造方法としては、ジアミノ化合物を一酸化炭素及び有機ヒドロキシル化合物と酸化的に反応させる方法、あるいはジニトロ化合物、ジニトロソ化合物、アゾ化合物、アゾキシ

化合物等を一酸化炭素及び有機ヒドロキシル化合物と還元的に反応させる方法、ジアミノ化合物とジアルキルまたはジアリールカーボネートとを反応させる方法（例えば特開昭63-162662号、特開平1-230550号）、ジアミノ化合物と尿素及び有機ヒドロキシル化合物とを反応させる方法（例えば特開昭63-232278号、特公平1-14218号）等の方法がある。その他のハロゲン原子を含有しないイソシアネート化合物の製造方法として、ジアミノ化合物と炭酸ジアリールとから直接得る方法（例えば特開昭62-149654号）等の種々の方法がある。

【0011】本発明では、有機ポリイソシアネートモノマー（C）としてハロゲン原子の有無に関わらずビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンという特定のポリイソシアネート化合物を用いることが非常に重要である。良好な耐候性を得るには、脂肪族ポリイソシアネートや脂環族ポリイソシアネートを用いることが必須であるが、脂肪族系ポリイソシアネートを用いた場合、特に2官能のものでは、得られた硬化物について良好な機械物性特に引張強度及び弾性率が得られない。また耐候性特に機械物性の保持率については、硬化物がさらに軟化するため極端な保持率の低下を生じてしまう。また他の脂環族ポリイソシアネート、特にイソホロンジイソシアネートなどシクロヘキサン環に直接NCO基が結合しているものを持つものは、極端に反応性が低いため、得られるポリイソシアネートプレポリマーの硬化性は著しく悪化し、得られる硬化物については非常に硬く柔軟性及び伸長性に乏しいため良好な機械物性特に伸び性能が得られない。さらに耐候性特に機械物性の保持率については、硬化物がさらに硬化収縮するため極端な保持率の低下を生じてしまう。しかしながら本発明にて用いられるビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンという特定のポリイソシアネート化合物により得られるポリイソシアネートモノマーは低粘度、耐候性に優れ、また高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性に優れ、さらに良好な硬化性を有する。また有機ポリイソシアネートプレポリマーとして実質的にハロゲン原子を含有しないビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを用いることにより、低粘度化、耐候性、機械物性がさらに改善される。

【0012】本発明のポリイソシアネートプレポリマーのNCO基含量は、8重量%以上、ウレタン基含量が8重量%以上、NCO基含量及びウレタン基含量の総和が16~30重量%である。このNCO基含量〔重量%〕とは、NCO基末端のポリイソシアネートプレポリマー中に存在するNCO基の割合を示したものであり、ジブチルアミンの塩酸逆滴定法で求められる。ウレタン基含量〔重量%〕とはNCO基末端のポリイソシアネートプレポリマー中に存在するウレタン基の割合を示したものである。計算式は、ウレタン基1当量当たりの質量が59.0

2gなので、

$$\text{ウレタン基含量〔重量\%〕} = \text{ウレタン基濃度〔m当量/g〕} \times 59.02 \times 100 / 1000$$

であり、ウレタン基濃度〔m当量/g〕=（仕込んだポリオキシアルキレンポリオール(A)及び分子量が90~250である水酸基2~3のアルコール(B)の水酸基当量の総和) / (ポリイソシアネートプレポリマー重量) × 1000である。

【0013】NCO基含量及びウレタン基含量が8重量%を下回ると、得られるポリイソシアネートプレポリマーの機械物性、特に引張強度及び弾性率が極端に低下し、さらに硬化性においては大気中の湿気の吸収性が小さくなるため、特に冬期の如き低温低湿時には硬化が極端に遅くなるという欠点を生じる。またNCO基含量及びウレタン基含量の総和が30重量%を上回ると、得られるポリイソシアネートプレポリマーの粘度は極端に上昇するため、作業性は悪化し、また機械物性、特に伸び性能及び柔軟性が極端に低下し、さらに硬化性においては大気中の湿気の吸収性が極端に高くなるため、得られるポリイソシアネートプレポリマーに極端な発泡現象が発生してしまうという欠点を生じる。

【0014】本発明の末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートプレポリマーは、前記のポリオキシアルキレンポリオール(A)、多価アルコール(B)、及び有機ポリイソシアネート(C)を、イソシアネート基/水酸基の当量比を通常2/1~50/1、好ましくは4/1~20/1にて反応させて得られる。反応方法としては、前記構成成分の添加順序として特に制限はなく、各成分の全量を逐次又は同時に混合し、あるいは必要に応じて反応途中に適宜、有機ポリイソシアネートを再添加することなど、従来本分野にて用いられている種々の方法を採用することができる。前記当量比が2/1を下回ると、得られるポリイソシアネートプレポリマー中のウレタン基含有量が極端に増加し、分子量分布も極端に広がるため著しい粘度上昇が生じる。また50/1を上回ると、得られるポリイソシアネートプレポリマーの収率が低下するので好ましくない。また反応時には、必要に応じて有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテートなどが用いられる。

【0015】本発明においてポリイソシアネートプレポリマー中に残存する有機ポリイソシアネートモノマー(C)濃度が1重量%以下である。これは前記のポリオキシアルキレンポリオール(A)、多価アルコール(B)、及び有機ポリイソシアネート(C)を反応後、未反応の有機ポリイソシアネートモノマー及び有機溶剤を薄膜蒸留装置、抽出などの工業的分離装置を用いて除去することにより達成される。有機ポリイソシアネートモノマー(C)濃度を1重量%以下とすることにより、本発明のポリイ

ソシアネートプレポリマーは、分類上毒物指定とされるモノマー相当品から樹脂となり毒物指定から外れることとなる（国連分類区分より）。安全性を第一に考えポリイソシアネートプレポリマー中に残存する有機ポリイソシアネートモノマー（C）濃度を1重量%以下としたが、得られたポリイソシアネートプレポリマーは硬化する際の発泡度合いが極めて少ないことは予想外であった。

【0016】本発明のポリイソシアネートプレポリマーを各種用途に用いる際には、必要に応じて有機溶剤、無機充填材、可塑剤、揺変剤などを添加する。また本発明のポリイソシアネートプレポリマーは単独においても十分な耐候性を有しているが、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤などを添加しても良い。さらには本発明のポリイソシアネートプレポリマーは単独においても十分な硬化性を有しているが、必要に応じて硬化促進剤などを添加しても良い。有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテートなどの通常のウレタン用溶剤が使用できる。無機充填材としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、酸化チタンなどが挙げられる。可塑剤としては、例えばプロセスオイル、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジノニルフタレートなど一般的な可塑剤が使用できる。プロセスオイルとは石油精製で得られる通常の高沸点オイルなどである。揺変剤としては、例えばポリ塩化ビニルパウダー、微粉末シリカ、ベントナイトなどがあげられる。硬化促進剤としては、公知の有機金属化合物（鉛または錫化合物）、3級アミンなどが使用できる。

【0017】

【実施例】以下に実施例、比較例、製造例及び試験例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお各例中、部及び%は全て重量基準である。

【0018】実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを4600部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを1200部、ネオペンチルグリコールを807部、ハロゲン含有量が2ppmである1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを30040部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度3700mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0019】実施例2

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を

備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを157.3部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを41.4部、ネオペンチルグリコールを41.8部、ハロゲン含有量が2ppmである1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを1300部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度4600mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0020】実施例3

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを145.2部、平均分子量200で2官能であるポリプロピレングリコールを33.7部、ネオペンチルグリコールを60.0部、ハロゲン含有量が2ppmである1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを1600部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度5100mPa・s/25℃であり、作業性は良好であった。

【0021】実施例4

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを150.6部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを39.3部、水添ビスフェノール-Aを26.0部、ハロゲン含有量が2ppmである1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを700部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度5500mPa・s/25℃であり、作業性は良好であった。

【0022】実施例5

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを150.6部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを39.3部、トリメチロールプロパンを9.7部、ハロゲン含有量が2ppmである1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを700部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キ

シレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度4500mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0023】実施例6

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを53.4部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを13.9部、シクロヘキサジメタノールを13.0部、ハロゲン含有量が2ppmである1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを350部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度4000mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0024】実施例7

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを66.8部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを17.4部、ネオペンチルグリコールを11.7部、加水分解性塩素含有量が254ppm（酸度HCl:40ppmを含む）である1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを350部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度4300mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0025】比較例1

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを215.2部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを56.2部、ハロゲン含有量が2ppmである1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを700部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度2500mPa・s/25℃であり、作業性は極めて良好であった。

【0026】比較例2

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを42.7部、平均分子

量300で3官能であるポリプロピレングリコールを11.3部、ネオペンチルグリコールを30.1部、ハロゲン含有量が2ppmである1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを700部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度7600mPa・s/25℃であり、作業性は不良であった。

【0027】比較例3

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを53.4部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを13.9部、1,3-プロパンジオールを6.9部、ハロゲン含有量が2ppmである1,3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサンを350部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度6600mPa・s/25℃であり、作業性は不良であった。

【0028】比較例4

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを58.3部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを15.2部、ネオペンチルグリコールを10.2部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）を350部仕込み、窒素気流下に130℃で8時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度22000mPa・s/25℃であり、作業性は極めて不良であった。

【0029】比較例5

攪拌機、温度計、還流冷却管及び乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに平均分子量2000で2官能であるポリプロピレングリコールを74.9部、平均分子量300で3官能であるポリプロピレングリコールを19.5部、ネオペンチルグリコールを13.2部、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を340部仕込み、窒素気流下に130℃で6時間反応させた後、流下式薄膜蒸留装置を用いて残存イソシアネートモノマーを留去し、キシレン溶剤を添加し固形分濃度（不揮発分濃度）90%の均一溶液とした。得られたポリイソシアネートプレポリマーは、粘度3000mPa・s/25℃であり、作業性は良好であった。

【0030】製造例

上記実施例1～7、比較例1～5にて得られたポリイソシアネートプレポリマーを一液型湿気硬化性組成物として、次の処方にて樹脂フィルムを作製した。

ポリイソシアネートプレポリマー 100部
ジブチル錫ジラウレート 3.6部
キシレン 6.4部

上記の原料をディゾルバーを用いて攪拌後、真空脱気した。離型剤を塗布した6×300×300[mm]のガラス板にバーコーダーを用いて厚さの均一なフィルムを作製した。フィルムの厚さは0.15mmであった。フィルムの硬化性についてはフィルム作製後5時間で完全硬化しており、かつ試験片が作製可能であったかについて評価した。評価については完全硬化しており、かつ試験片作製が可能であったものには○、不可能であったものには×とし、可能となった時間を記載した。なお完全硬化についてはJIS K 5400に準拠した。

バーコーダーNo. : No.75

硬化条件 : 23℃/50%RH 7日間

【0031】試験例

製造例にて得られた上記実施例1～7、比較例1～5の樹脂フィルムから試験片を作製した。試験片の作製はJIS K 6301、試験方法はJIS K 5400に準拠した。引張強度、弾性率、及び伸び測定用の試験片は1号形に準拠した。引張強度、弾性率及び伸び測定については(株)東洋精機製作所製 STROGRAPHV1-C, 100kg ロードセルを用いた。測定条件は23℃/50%RHの恒温室にて、ヘッドスピード200mm/minを用いた。耐候性試験については、サンシャイン・ウェザー・オー・メーターを用い、初期の機械物性に対し500時間後のフィルムについて、機械物性がどの程度保持していたか、またフィルムの着色度合い(ΔYI)について評価した。各実施例および比較例の試験結果を表1～4に示す。なお表中に記載されている固形分100%とは、実施例及び比較例におけるキシレン溶剤を添加する前の状態であるということである。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
NC O基含量(固形分100%) [%]	10.8	11.6	12.8
ウレタン基含量(固形分100%) [%]	12.9	14.7	15.4
残存イソシアネートモノマー(固形分100%)	0.31	0.31	0.18
硬化性			
硬化5時間後の試験片作製状況	○	○	○
試験片作製可能までの時間 [h]			
初期機械物性			
引張強度 [kg/cm ²]	260	330	460
弾性率 [kg/cm ²]	4700	6100	10000
伸び [%]	300	300	250
初期着色 YI	0.8	0.9	0.7
耐候性			
500時間後の機械物性保持率			
引張強度 [%]	90	95	95
弾性率 [%]	95	95	95
伸び [%]	90	90	95
500時間後の着色度合い ΔYI	1.0	1.0	0.9

【0033】

【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6
NC O基含量(固形分100%) [%]	9.4	9.6	10.7
ウレタン基含量(固形分100%) [%]	10.6	11.3	12.2
残存イソシアネートモノマー(固形分100%)	0.10	0.10	0.33
硬化性			
硬化5時間後の試験片作製状況	○	○	○
試験片作製可能までの時間 [h]			
初期機械物性			
引張強度 [kg/cm ²]	200	200	280
弾性率 [kg/cm ²]	3700	3000	5500
伸び [%]	300	250	300
初期着色 YI	0.8	0.8	0.7

耐候性

500時間後の機械物性保持率

引張強度	[%]	85	85	95
弾性率	[%]	90	90	95
伸び	[%]	90	85	90
500時間後の着色度合い $\Delta Y I$		1.0	1.0	0.9

【0034】

【表3】

	実施例7	比較例1	比較例2
NCO基含量(固形分100%)	10.6	7.7	13.4
ウレタン基含量(固形分100%)	13.3	8.0	17.7
残存イソシアネートモノマー(固形分100%)	0.45	0.10	0.27
硬化性			
硬化5時間後の試験片作製状況	○	×	発泡
試験片作製可能までの時間 [h]		10	
初期機械物性			
引張強度 [kg/cm ²]	250	100	
弾性率 [kg/cm ²]	4500	340	
伸び [%]	300	400	
初期着色 Y I	1.2	0.8	

耐候性

500時間後の機械物性保持率

引張強度	[%]	85	65
弾性率	[%]	80	60
伸び	[%]	80	70
500時間後の着色度合い $\Delta Y I$		2.0	5.0

【0035】

【表4】

	比較例3	比較例4	比較例5
NCO基含量(固形分100%)	11.0	10.3	11.0
ウレタン基含量(固形分100%)	13.1	13.0	13.7
残存イソシアネートモノマー(固形分100%)	0.36	0.22	0.22
硬化性			
硬化5時間後の試験片作製状況	×	×	×
試験片作製可能までの時間 [h]			
初期機械物性			
引張強度 [kg/cm ²]	150	200	100
弾性率 [kg/cm ²]	2500	4000	70
伸び [%]	300	50	250
初期着色 Y I	1.0	2.0	1.5

耐候性

500時間後の機械物性保持率

引張強度	[%]	40	30	測定不能
弾性率	[%]	45	60	測定不能
伸び	[%]	45	10	測定不能
500時間後の着色度合い $\Delta Y I$		7.0	8.0	10.0

【0036】

【発明の効果】以上の試験例からも明らかなように、本発明のポリイソシアネートプレポリマーは、硬化性に優れており、高強度で、かつ柔軟性、伸長性等機械物性にも優れ、さらに耐候性にも優れている。本発明により、

以上の如き優れた特性を有する安全性の高い一液型湿気硬化性ウレタン樹脂が提供され、各種シーリング材、防水材、コーティング材、塗料、接着剤、舗装材などの用途として好適に用いられることから、本発明の工業的意義が大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA03 CA04 CB03 CB04
DC50 DG02 DG03 DG04 DG05
HA01 HA07 HC17 HC22 HC73
JA42 LA08 QA01 QA05 QB12
RA07 RA08

Family list

5 application(s) for: JP2000297130 (A)

1 Polyisocyanate prepolymer**Inventor:** NOMURA TAKESHI ; KOYAMA TAKESHI (+1)**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]**EC:** C08G18/12; C08G18/66P2A; (+1)**IPC:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/66; (+4)**Publication info:** AT280794 (T) — 2004-11-15**2 Polyisocyanate prepolymer****Inventor:** NOMURA TAKESHI [JP] ; KOYAMA TAKESHI [JP] (+1)**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]**EC:** C08G18/12; C08G18/66P2A; (+1)**IPC:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/66; (+2)**Publication info:** DE60015222 (T2) — 2006-02-02**3 Polyisocyanate prepolymer****Inventor:** NOMURA TAKESHI [JP] ; KOYAMA TAKESHI [JP] (+1)**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]**EC:** C08G18/12; C08G18/66P2A; (+1)**IPC:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/66; (+4)**Publication info:** EP1044998 (A1) — 2000-10-18
EP1044998 (B1) — 2004-10-27**4 POLYISOCYANATE PREPOLYMER****Inventor:** NOMURA TAKASHI ; KOYAMA GOJI (+1)**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO**EC:** C08G18/12; C08G18/66P2A; (+1)**IPC:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/66; (+4)**Publication info:** JP2000297130 (A) — 2000-10-24**5 Polyisocyanate prepolymer****Inventor:** NOMURA TAKESHI [JP] ; KOYAMA TAKESHI [JP] (+1)**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [US]**EC:** C08G18/12; C08G18/66P2A; (+1)**IPC:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/66; (+7)**Publication info:** US6262296 (B1) — 2001-07-17

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

